Ueber ein p,p'-Diradikal des Diphenyls vom Typ des Triphenylmethyls

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

einer hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Werner Ozegowski

aus Magdeburg

1940

Buchdruckerei Karl Bölzle, Tübingen, Marktgasse 10

Dekan: Prof. Dr. Back

Berichterstatter: Hofrat Prof. Dr. W. Schlenk

„ Dozent Dr. W. Theilacker

Zum Druck genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. März 1940.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Privatdozent Dr. W. Theilacker

im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Ich möchte meinem hochverehrten Lehrer für sein stetes Interesse sowie für seine vielseitige Unterstützung und Förderung, die er mir während meiner Studienzeit und vor allem bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Gleichzeitig sei es mir gestattet, dem Vorstand des Chemischen Instituts,

Herrn Hofrat Professor Dr. W. Schlenk,

für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen,

Herrn Privatdozent Dr. G. Kortüm

und

Fräulein Dipl.-Chemikerin B. Finkh

für die Unterstützung, die sie mir bei der Aufnahme der vorliegenden Absorptionsspektren zuteil werden ließen, herzlichst zu danken.

Für die Gewährung einer Studienbeihilfe bin ich der Justus-Liebig-Gesellschaft zu Dank verpflichtet.

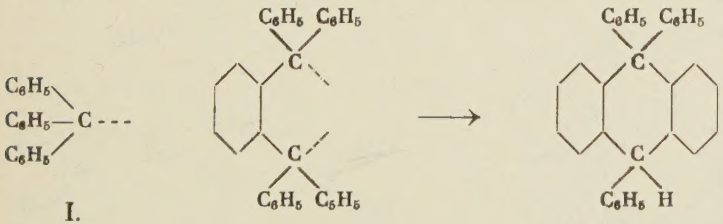
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549608_0143

Einleitung.

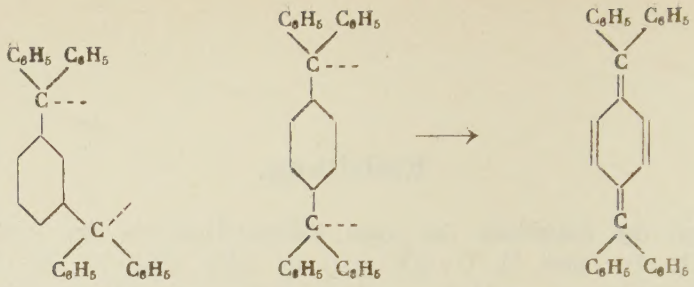
Seit der Entdeckung des ersten Kohlenstoffradikals, des Triphenylmethyls (I), durch M. Gomberg[1]) im Jahre 1900, ist die Chemie der Radikale von verschiedenen Seiten experimentell und theoretisch bearbeitet worden und hat zur Entdeckung einer großen Zahl von Radikalen des Kohlenstoffs und anderer Elemente geführt. Von besonderem theoretischen Interesse sind die Radikale des Kohlenstoffs, die zwei freie Kohlenstoffvalenzen im Molekül enthalten, die sogenannten Kohlenstoff-Diradikale, weil bei ihnen die Möglichkeit des Ausgleichs der beiden freien Valenzen innerhalb des Moleküls auf Grund einer Valenztautomerie besteht.

Besonders eingehend sind die Kohlenstoff-Diradikale vom Triphenylmethyltyp untersucht. Man kann in diesem Falle die beiden Radikalkohlenstoffatome so anordnen, daß sie sich an ein und demselben Benzolkern oder in zwei verschiedenen Benzolkernen befinden, die entweder direkt oder mittels einer Kette von CH_2-Gruppen verbunden sind. Zu der ersten Gruppe gehören das o-, m- und p-Tetraphenylxylylen. Die o-Verbindung (II)[2]) ist als Diradikal nicht beständig, sondern lagert sich beim Entstehen sofort in das 9,9,10-Triphenylanthracen (III) um. Die m-Verbindung (IV)[3]), deren Lösungen tiefviolett und sauerstoffempfindlich sind, ist dagegen ein echtes Diradikal. Das p-Derivat (V)[4]) hat die Möglichkeit, sich unter Ausgleich der beiden freien Valenzen



I. II. III.

[1]) B. 33, 3150 [1900].
[2]) G. Wittig und M. Leo, B. 64, 2395 [1931].
[3]) W. Schlenk und M. Brauns, B. 48, 661 [1915].
[4]) J. Thiele und H. Balhorn, B. 37, 1463 [1904].

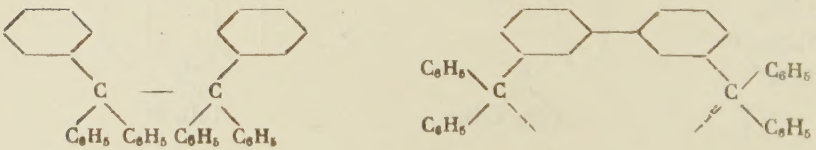


IV. V. VI

in ein Chinonderivat, das Tetraphenyl-chinodimethan (VI) umzulagern. Da die orangegefärbten Lösungen — auch die feste Substanz ist orange gefärbt — gegen Sauerstoff unempfindlich sind, muß die Substanz in der Chinonform vorliegen und dafür spricht auch, daß auf Grund magnetischer Messungen sowohl die feste Substanz, wie auch seine Lösungen diamagnetisch sind [5]).

Der zweiten Gruppe gehören Derivate des Diphenyls, Diphenylmethans, Diphenyläthans, Diphenylpropans und Diphenylbutans an. Von den drei Bis-[diphenylmethyl]-diphenylen tritt die o,o'-Verbindung (VII) [6]) nicht als Diradikal auf, die beiden freien Valenzen sättigen sich gegenseitig ab unter Bildung des 9,9,10,10-Tetraphenyldihydrophenanthrens (VIII). Dies ist überraschend, da das konsti-

VII. VIII.

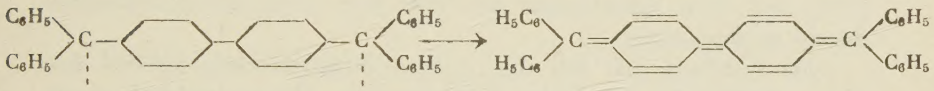


IX. X.

[5]) E. Müller und J. Müller-Rodloff, Ann. 517, 140 [1935]; s. a. B. 68, 1277 [1935].

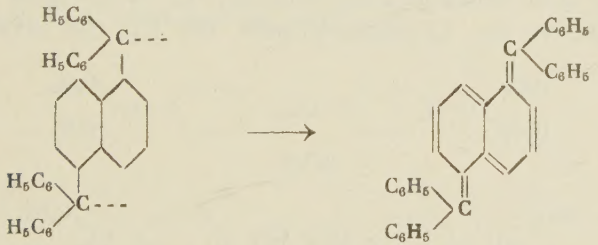
[6]) G. Wittig und H. Petri, Ann. 505, 17 [1933].

tutionell sehr ähnliche Hexaphenyläthan (IX) bekanntlich sehr leicht in Radikale dissoziiert. Die Aethanbindung in VIII ist wohl leicht zu öffnen mit Kalium, nicht jedoch durch Sauerstoff. Führt man zwei OCH_3-Gruppen in o-Stellung zur Diphenylbindung bei der Verbindung VIII ein, so entsteht ebenfalls kein Diradikal, obwohl durch die beiden OCH_3-Gruppen eine Verdrehung der beiden Benzolkerne des Diphenylmoleküls erzwungen wird. Eine solche ist aber wohl bei Derivaten des Dihydrophenanthrens bis zu einem gewissen Grade ohne Zerreißung der 9,10-Bindung möglich, da diese Bindung als Aethanbindung länger ist als die Bindung zwischen den beiden Benzolkernen im Diphenyl. Die m,m'-Verbindung [7]) (X) ist wieder ein echtes Diradikal, sie ist in festem Zustand farblos und bildet orangerote, sauerstoffempfindliche Lösungen. Auch die magnetische Untersuchung spricht für den Radikalcharakter der Substanz, die Lösungen zeigen Paramagnetismus [8]). Die entsprechende p,p'-Verbindung [9]) (XI) ist ihrem chemischen Verhalten nach ein Diradikal,



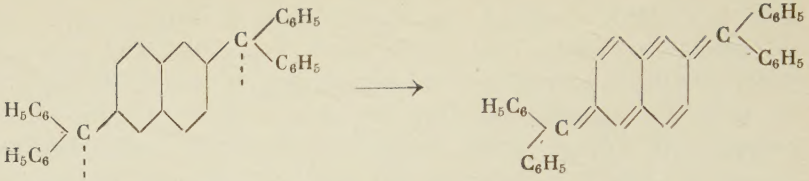
XI. XII.

die tief blauviolett gefärbten Lösungen des Kohlenwasserstoffs sind äusserst sauerstoffempfindlich. Die tiefe Farbe und das magnetische Verhalten sprechen jedoch gegen den Radikalcharakter der Verbindung, da sowohl die feste Substanz als auch die sauerstoffempfindlichen Lösungen diamagnetisch sind. Man muß also auch diesem Kohlenwasserstoff eine chinoide Formulierung (XII) zuerkennen. Dasselbe ist der Fall bei den

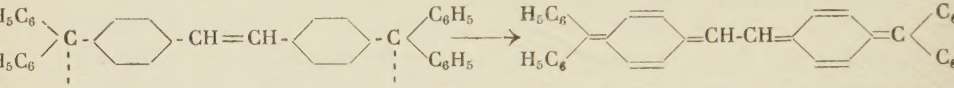


XIII.

[7]) W. Schlenk und M. Brauns, B. 48, 718 [1915].
[8]) E. Müller und I. Müller-Rodloff, Ann. 517, 144 [1935].
[9]) A. E. Tschitschibabin, B. 40, 1810 [1907], W. Schlenk und M. Brauns, B. 48, 717 [1915].



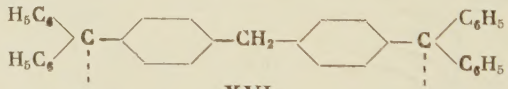
XIV.



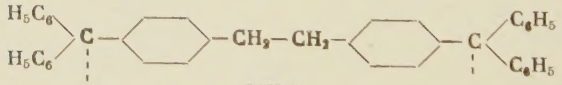
XV.

von G. Wittig[10]) untersuchten Kohlenwasserstoffen (XIII), (XIV) und (XV), auch diese Verbindungen sind trotz ihrer Sauerstoffempfindlichkeit chinoid zu formulieren.

Von Radikalen, die sich vom p,p'-Bis-[diphenylmethyl]-diphenyl dadurch ableiten, daß die beiden Benzolkerne des Diphenylmoleküls durch eine oder mehrere CH_2-Gruppen getrennt sind, sind nur wenige bekannt. Das p,p'-Bis-[diphenylmethyl]-diphenylmethan[11]) (XVI) ist in fester Form fast farblos und bildet leuchtend rotgefärbte licht- und sauerstoffempfindliche Lösungen. Das p,p'-Bis-[diphenylmethyl]-α,β-diphenyläthan[11]) (XVII) bildet tief blauviolette Lösungen, die ebenfalls sauerstoffempfindlich sind, allerdings ergibt hier die magnetische Untersuchung[12]), daß die Substanz in Lösung diamagnetisch ist, sodaß auch in diesem Falle eine andere Formel (XVIII), die durch Wanderung eines Wasserstoffatoms entstanden ist, in Erwägung zu ziehen ist. Ein Derivat des 1,3-Diphenylpropans, der Bis-[p-(diphenyl-



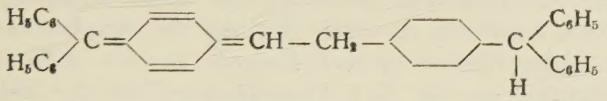
XVI.



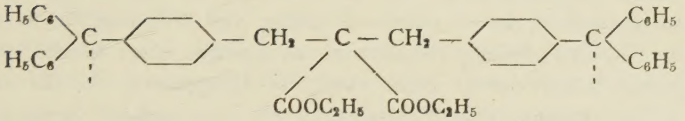
XVII.

[10]) G. Wittig und W. Wiemer, Ann. 483, 144 [1930].
[11]) G. Wittig und M. Leo, B. 61, 854 [1928].
[12]) E. Müller und I. Müller-Rodloff, Ann. 517, 134 [1935]. E. Müller, Angew. Chem. 51, 662 [1938].

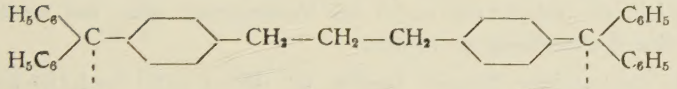
methyl)-benzyl]-malonsäurediäthylester[13]) (XIX) ist in Lösung hellbraun gefärbt, die Lösungen werden durch Sauerstoff langsam entfärbt. Das p,p'-Bis-[diphenylmethyl]-α, δ-diphenylbutan[13]) (XX) ist in Lösung gelb gefärbt. Magnetische Untersuchungen über die beiden letzten Verbindungen liegen nicht vor, sodaß ein einwandfreier Beweis für den Radikalcharakter nicht besteht.



XVIII.



XIX.



XX.

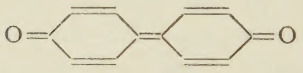
Die Entscheidung darüber, ob die beschriebenen Verbindungen Radikale sind oder nicht, ist nicht leicht, da die Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff in diesem Falle noch keinen Beweis für das Vorliegen eines Radikals bildet. Soweit jedoch die bisherigen Untersuchungen über Kohlenstoffdiradikale Schlüsse über den Radikalcharakter dieser Verbindungen zulassen, besteht die Ansicht[14]) zu Recht, daß echte Radikale nur dann vorliegen, wenn kein Valenzausgleich möglich ist.

[13]) G. Wittig und M. Leo, B. 62, 1405 [1929].
[14]) E. Müller und I. Müller-Rodloff, Ann. 517, 148 [1935].

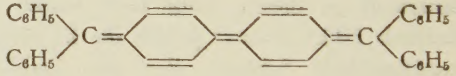
Theoretischer Teil.

Bei substituierten Benzidinen ist von W. Theilacker[1]) festgestellt worden, daß die Bildung von stickstoffhaltigen Derivaten des Diphenochinons (XXI) dann ausbleibt, wenn die Substituenten sich in o-Stellung zur Diphenylbindung befinden. In allen solchen Fällen ist offenbar die komplanare Einstellung der beiden Benzolringe im Diphenylmolekül durch die räumliche Wirkung der Substituenten in Analogie zur Diphenylisomerie gestört. Dadurch ist eine ebene Anordnung der Substituenten um die C=C-Doppelbindung, die die beiden Kerne im Diphenochinon verknüpft, nicht möglich, es kommt nicht zur Ausbildung dieser Doppelbindung. Um die Bildung der Diphenochinongruppierung zu verhindern, ist es nicht notwendig, vier Substituenten in o-Stellung zur Diphenylbindung einzuführen, es genügen dazu bereits zwei relativ kleine Substituenten, z. B. zwei CH_3-Gruppen[2]). Da die Darstellung 2.2',6.6'-substituierter Diphenylderivate experimentell schwierig ist, bieten die relativ leicht zugänglichen 2.2'-Disubstitutionsprodukte einen einfachen Weg, für eine Reihe von Problemen, bei denen die Frage chinoid oder nichtchinoid im Vordergrund steht, auf chemischem Wege eine Entscheidung zu treffen.

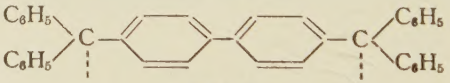
Ein interessantes Beispiel hierfür ist der Tschitschibabin'sche Kohlenwasserstoff[3]), für den eine chinoide Formulierung möglich ist (XXII), der jedoch auf Grund seiner Empfindlichkeit gegen Sauerstoff häufig als Diradikal (XXIII) angesehen wurde[3])[4]). E. Müller und J. Müller-



XXI.



XXII.



XXIII.

[1]) Vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemiedozententagung in Frankfurt a. M. am 28.—30. April 1939, s. Angew. Chem. 52, 373 [1939].

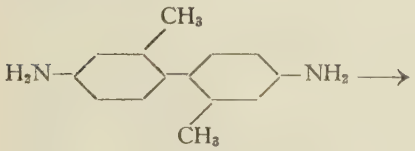
[2]) Eine ausführliche Veröffentlichung ist bisher unterblieben, da die Reihe der 2.2'-substituierten Benzidine noch nicht völlig durchgeführt ist, es steht noch das Difluorderivat mit dem kleinsten Substituenten aus.

[3]) A. E. Tschitschibabin, B. 40, 1810 [1907]; s. auch W. Schlenk, B. 48, 716 [1915].

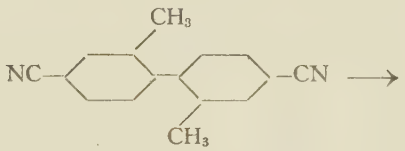
[4]) G. Wittig und W. Wiemer, Ann. 483, 144 [1930].

Rodloff[5]) haben indessen durch die magnetische Untersuchung eindeutig festgestellt, daß der Tschitschibabin'sche Kohlenwasserstoff diamagnetisch ist, also die Konstitution XXII besitzt; und H. E. Bent und R. G. Gould jr.[6]) sind zu demselben Schluß auf Grund der hohen Elektronenaffinität dieses Kohlenwasserstoffs (22,6 Kcal, Radikale vom Triphenylmethyl-Typ 17—18 Kcal) gekommen. Führt man nun in das Molekül des Tschitschibabin'schen Kohlenwasserstoffs Substituenten in o-Stellung zur Diphenylbindung ein, so wird dadurch die chinoide Struktur XXII unmöglich, es muß in diesem Fall gelingen, das echte Diradikal XXIII zu isolieren.

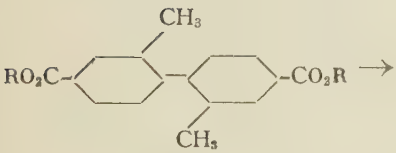
Um einen möglichst genauen Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften des zu erwartenden Diradikals mit denen des Tschitschibabin'schen Kohlenwasserstoffs zu ermöglichen, wählten wir als Substituenten zwei Methylgruppen in 2.2'-Stellung, da erfahrungsgemäß die Einführung einer CH_3-Gruppe in den Kern einer aromatischen Verbindung die Eigenschaften der letzteren kaum verändert. Als Ausgangssubstanz diente m-Tolidin (XXIV), das sich durch Diazotieren und



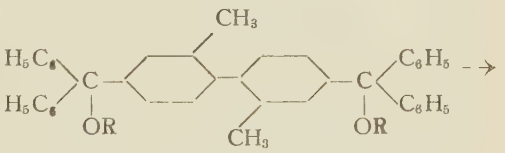
XXIV.



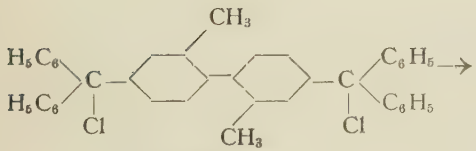
XXV.



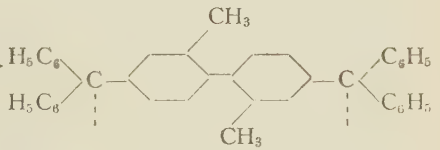
XXVI.



XXVII.



XXVIII.



XXIX.

[5]) Ann. 517, 134 [1935].
[6]) Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1217 [1935].

Umsetzen mit CuCN nach Sandmeyer in das 2.2'-Dimethyl-4.4'-dicyandiphenyl (XXV) überführen läßt. Im Gegensatz zu der analogen Reaktion des o-Tolidins[7]) ist die Ausbeute relativ schlecht (21%), doch fällt dies bei der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials nicht ins Gewicht. Aus dem Dinitril erhält man durch Verseifen mit Schwefelsäure leicht die 2.2'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') (XXVI, R=H), die in ihren Diäthylester (XXVI, R=C_2H_5) übergeführt wird. Aus letzterem wird mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid das 2.2-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl (XXVII, R=H) gewonnen, dessen Reinigung einige Schwierigkeiten bereitet. Sie gelingt am besten durch Ueberführen in den Diäthyläther (R=C_2H_5). Das Glykol (XXVII, R=H) bildet eine Essigsäureverbindung im Verhältnis 1 : 1 und eine Essigesterverbindung im Verhältnis 2 : 1, es zeigt wie das 4.4'-Bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl mit Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid und Zinkchlorid die typischen Halochromieerscheinungen der Triarylcarbinole. Aus dem Glykol, wie aus seinem Diäthyläther erhält man mit Chlorwasserstoff in Eisessig glatt das Dichlorid (XXVIII). Schüttelt man nun eine 4%ige Lösung des Dichlorids in Benzol unter Kohlendioxyd mit Quecksilber[8]) bei Zimmertemperatur, so reagiert das Metall leicht unter Herausnahme des Halogens, man erhält nach dem Abfiltrieren eine tief rotbraune Lösung, die die charakteristischen Eigenschaften einer Radikallösung zeigt. Durch Zusatz von viel Petroläther fällt eine grünlich-gelbe Substanz, die abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und bei etwa 50° im luftfreien CO_2-Strom getrocknet wird. In diesem Zustand ist die Substanz noch nicht rein, eine Reinigung gelingt jedoch durch mehrfaches Umfällen aus Benzollösung mit Petroläther.

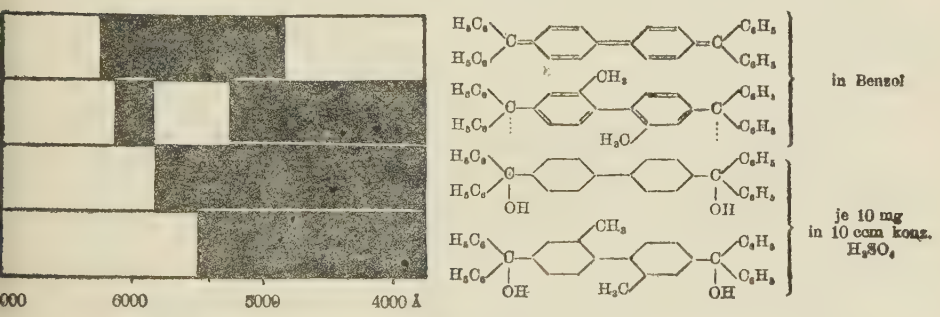
Das auf diese Weise dargestellte Diradikal, das 2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenylmethyl]-diphenyl (XXIX), bildet kein farbloses, sondern ein schwach gelblich grün gefärbtes, stark reibungselektrisches Pulver, das auffallende Lösungsfarben zeigt. Eine sehr stark verdünnte (0,01%) Lösung des Diradikals in Benzol ist bläulich-grün gefärbt, bei Erhöhung der Konzentration geht die Farbe zunächst in ein Gelbgrün über, dann wird die Lösung dichroitisch, in der Durchsicht grün, in der Aufsicht rotbraun, bei höheren Konzentrationen (etwa 5%) tritt eine tiefe Braunrotfärbung auf[9]). Etwas anderes sind die Farb-

[7]) R. Löwenherz, B. 25, 1036 [1892].

[8]) Quecksilber ist nach unseren Erfahrungen für die Darstellung des Diradikals, wie auch des Tschitschibabin'schen Kohlenwasserstoffs besser geeignet als Naturkupfer C.

[9]) Aehnliche Farbänderungen sind schon bei Lösungen des Tribiphenylmethyls (blaugrün-violettrot-violettschwarz) beobachtet worden, s. W. Schlenk, B. 46, 1480 [1913].

erscheinungen in einem Benzol-Ligroin-Gemisch (1 : 5), in dem die Substanz nur wenig löslich ist. Sehr verdünnte Lösungen sind in diesem Falle dichroitisch, in der Durchsicht schwach grün mit rötlichem Schimmer, in der Aufsicht bräunlich-lila. Alle Lösungen sind lichtempfindlich und zeigen braungelbe Fluorescenz im UV-Licht. Vergleicht man verd. Lösungen des Radikals und des Tschitschibabin'schen Kohlenwasserstoffs, so zeigt sich schon mit dem bloßen Auge ein starker Unterschied, die Lösung des ersteren ist grün, die des letzteren violett. Noch deutlicher sind diese Unterschiede im Spektroskop [10]) zu beobachten (s. Abbild. 1), die Lösung des Diradikals zeigt eine verhältnismäßig schmale Absorptionsbande im Gelb und absorbiert dann vom Blaugrün ab nach kürzeren Wellen, die Lösung des Tschitschibabin'schen Kohlenwasserstoffs dagegen besitzt lediglich eine breite Bande, die vom Orangerot bis zum Blau reicht. Vergleicht man die Lösungen der den beiden Kohlenwasserstoffen zugrunde liegenden Glykole in konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt sich hier eine außerordentliche Aehnlichkeit, ein Beweis dafür, daß das unterschiedliche Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe nicht auf den Einfluß der beiden Methylgruppen zurückgeführt werden kann.



Abbild. 1.

Absorptionsspektren.

Noch eindeutiger werden die Unterschiede, wenn man die quantitativen Absorptionsspektren der beiden Kohlenwasserstoffe mit dem des Triphenylmethyls [11]) vergleicht (Abbild. 2). Die Absorptionskurve des Diradikals verläuft ähnlich der des Triphenylmethyls, nur zeigt erstere keine Feinstruktur der typischen Radikalbande. Die Stärke der Absorp-

[10]) Für die Ueberlassung eines Spektroskops mit Wellenlängenteilung sind wir Herrn Prof. Back vom Physikal. Institut d. Universität Tübingen zu Dank verpflichtet.

[11]) L. C. Anderson, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1673 [1935]; K. Ziegler und L. Ewald, Ann. 473, 163 [1929].

tion ist ähnlich, allerdings ist bei der Absorptionskurve des Diradikals im Gegensatz zum Triphenylmethyl das Radikalgleichgewicht nicht berücksichtigt, da es einer Messung nicht zugänglich ist. Es ist deshalb möglich, daß die wahre Absorptionskurve noch höher liegt. Die Kurve des Tschitschibabin'schen Kohlenwasserstoffs dagegen verläuft wesentlich anders, vor allem liegt die Stärke der Absorption in der Größenordnung, wie sie für eine Substanz mit chinoider Gruppierung zu erwarten ist. Es dürfte deshalb an der chinoiden Formulierung dieses Kohlenwasserstoffs kein Zweifel bestehen, allerdings kann mit Hilfe der Absorptionsspektren die Frage auch nicht geklärt werden, ob eventuell ein geringer Teil der Moleküle in Lösung Radikalstruktur besitzt und darauf die Empfindlichkeit des Kohlenwasserstoffs gegen Sauerstoff zurückzuführen ist. Notwendig ist eine solche Annahme jedoch nicht. Die Diradikalstruktur unseres Kohlenwasserstoffs wird auf Grund dieser Untersuchungen jedoch außerordentlich wahrscheinlich.

Da uns die magnetische Methode, die einen einwandfreien Nachweis des Radikalzustands erlaubt, nicht zur Verfügung stand, mußten wir diesen Nachweis mit Hilfe anderer Eigenschaften führen. Zunächst ist das Diradikal sowohl in Lösung, wie auch im festen Zustand äußerst sauerstoffempfindlich; bringt man die schwach gelb-grün gefärbte Substanz an die Luft, so geht die Farbe augenblicklich in ein schwaches Gelb über, es hat sich ein Peroxyd gebildet. In Lösung läßt sich mit dem Diradikal der Schmidlin'sche Versuch durchführen, eine tief rotbraune, etwa 5%ige Benzollösung färbt sich nach kurzem Durchleiten von Luft hellgelb, doch bilden sich rasch rotbraune Schlieren, und die Flüssigkeit färbt sich wieder rotbraun; der Versuch läßt sich ungefähr 8—10mal wiederholen, bis das Diradikal vollständig oxydiert ist. Parallel damit geht das Verhalten der Absorptionsbande in Gelb; sie ist verschwunden, wenn die Benzollösung hellgelb geworden ist und kehrt in demselben Maße wieder, wie sich die Lösung rotbraun färbt. Das entstandene Peroxyd bildet ein amorphes, ganz schwach gelbgefärbtes Pulver, das sich in Benzol wieder mit hellgelber Farbe löst. Damit ist erwiesen, daß in der Benzollösung in Analogie zum Triphenylmethyl ein Radikalgleichgewicht vorhanden ist. Die gleiche Schlußfolgerung läßt das Verhalten der Diradikallösungen beim Erwärmen bzw. Abkühlen zu:

Eine stark verdünnte gelbgrüne Lösung in Benzol, die die Absorptionsbande im Gelb deutlich zeigt, färbt sich beim Abkühlen auf ungefähr 6° schwächer, die Bande im Gelb ist kaum mehr angedeutet, beim Erwärmen auf 50—60° vertieft sich die Farbe in der Durchsicht in ein bläuliches Grün, in der Aufsicht sieht die Lösung braun aus, die Bande im Gelb ist stark ausgeprägt. Aehnlich sind die Verhältnisse in einer

verdünnten, dichroitischen Benzol-Ligroin-Lösung; beim Abkühlen auf 0° ist die Lösung in der Durchsicht wie in der Aufsicht schwach grünlichgelb, die Bande im Gelb ist schwach vorhanden, beim Erwärmen auf 50—60° ist die Lösung in der Durchsicht wie in der Aufsicht rotviolett, die Bande im Gelb ist sehr stark und breit. Die Farbunterschiede sind in Benzol-Ligroinlösung bedeutend größer als in Benzollösung, die Radikaldissoziation scheint im letzteren Falle bei niederen Temperaturen wesentlich größer zu sein. Dieselben Erscheinungen treten auch in konzentrierteren Lösungen auf. Eine ungefähr 5%ige Lösung des Diradikals in Benzol-Chloroform, die bei Zimmertemperatur rotbraune Farbe zeigt, ist bei —10° noch rotstichig gelb, bei ungefähr 60° dagegen so intensiv dunkelbraunrot gefärbt, daß sie nicht mehr durchsichtig ist.

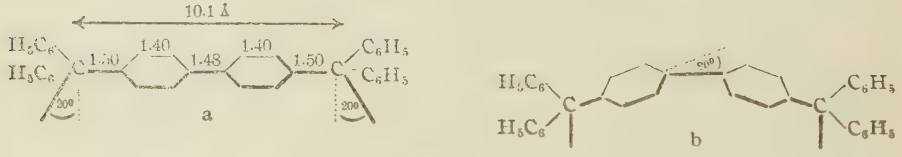
Damit ist zur Genüge bewiesen, daß es sich bei unserer Substanz tatsächlich um ein echtes Diradikal handelt, die beiden Methylgruppen in o-Stellung zur Diphenylbindung genügen, um die Ausbildung der chinoiden Struktur zu vereiteln, es entsteht kein Homologes des Tschitschibabin'schen Kohlenwasserstoffs.

Obwohl aus der Bildungsweise des Diradikals seine Konstitution ohne weiteres hervorgeht — eine Ausweichreaktion ist in diesem Falle nicht gut denkbar —, suchten wir das Diradikal mit Phenyljodidchlorid nach G. Wittig und W. Wiemer[12]) wieder in das Dichlorid zurückzuverwandeln. Die Reaktion verlief jedoch nicht in dem gewünschten Sinne, es entstand ein stark uneinheitliches Reaktionsprodukt, aus dem kein reines Dichlorid isoliert werden konnte. Diese Umsetzung scheint demnach auf echte Radikale nicht anwendbar zu sein. Aber auch beim Tschitschibabin'schen Kohlenwasserstoff gelang es uns nicht, mit Phenyljodidchlorid das Dichlorid in reiner Form quantitativ zu isolieren, es erscheint uns deshalb zweifelhaft, ob die Gehaltsbestimmung von Lösungen durch Titration mit Phenyljodidchlorid nach E. Müller und I. Müller-Rodloff[13]) genaue Werte liefert.

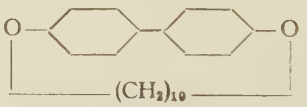
Die Assoziation der Triarylmethyle erfolgt, soweit sie nicht überhaupt keine Tendenz hierzu besitzen, dadurch, daß sich zwei Mol. unter gegenseitiger Absättigung ihrer freien Valenzen zu einem Dimeren, dem Hexaaryläthan, aneinanderlagern. Bei Diradikalen kann die Absättigung der freien Valenzen entweder intramolekular, oder, wenn dies aus räumlichen Gründen nicht möglich ist, unter Beteiligung mehrerer Moleküle intermolekular erfolgen. Der einfachste Weg für den letzteren Fall ist die Zusammenlagerung von zwei Mol. des Diradikals zu einem Ring-

[12]) Ann. 483, 148 [1930].
[13]) Ann. 517, 138 [1935].

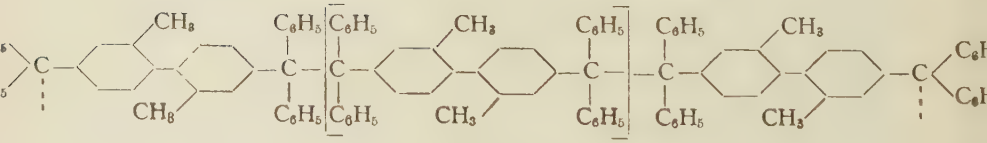
system. Die räumlichen Verhältnisse für die Bildung eines derartigen Dimeren sind in unserem Falle ähnlich denen eines Vierrings, mit dem Unterschied, daß die Aethanbildung durch die Einschiebung des linear gebauten Diphenylmoleküls aus 10,1 Å verlängert ist (Abbild. 3a). Die Valenzablenkung bei der Bildung des Dimeren ist, wenn man das Diphenylmolekül als starr linear annimmt, für jede der beiden Radikalvalenzen 20°, oder, wenn man sich die Ablenkung an der zentralen Bindung des Diphenyls denkt, für jeden der beiden Benzolringe ebenfalls 20° gegenüber dieser Bindung (Abbild. 3 b). Nun hat aber A. Lüttringhaus[14]) gezeigt, daß es nicht gelingt, das p,p'-Dioxydiphenyl mit einer Dekamethylenbrücke zu einem cyclischen Aether (XXX) zu überbrücken. Nach den Erfahrungen an Hydrochinon müßte bei einem starren, gestreckten Modell ein cyclischer Aether erst mit einer Undeka- oder Dodekamethylenbrücke möglich sein. Für die Ueberbrückung mit einer Dekamethylenbrücke wäre eine Ablenkung der beiden Benzolkerne gegen die zentrale Bindung um je 20°, also genau wie im obigen Falle, notwendig. Die Tatsache, daß sich aber der cyclische Dekamethylenäther überhaupt



Abbild. 2.



XXX.



XXXI.

nicht bildet, beweist, daß ein derartiges Ringsystem eine erhebliche Ringspannung besitzt. Danach dürfte auch die Bildung eines cyclischen

[14]) Ann. 528, 211 [1937].

Dimeren aus einem p,p'-Diradikal des Diphenyls unmöglich sein. Man kann dagegen einwenden, daß zwischen den beiden Beispielen ein Unterschied insofern besteht, als das eine Mal ein aromatisches Ringsystem, im anderen Falle aber eine Polymethylenkette angelagert wird. Doch fällt dies kaum ins Gewicht, wenn man berücksichtigt, daß bei dem 2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-[diphenylmethyl]-diphenyl (XXIX) die beiden Benzolkerne des Diphenylmoleküls unter dem Einfluß der o-ständigen Substituenten quergestellt sind, was sich für die Aneinanderlagerung der beiden Diradikalmoleküle noch nachteiliger auswirkt. Der kleinste Ring, der sich aus einem solchen Diradikal ohne Spannung aufbauen läßt, besteht aus drei Molekülen, für ihn gelten, wenn man starr lineare Diphenylmoleküle annimmt, dieselben räumlichen Beziehungen wie für das Cyclohexanmolekül. Nun zeigt sich aber ganz allgemein, daß die Bildung derartiger vielgliedriger Ringsysteme nie quantitativ verläuft [15]), es entstehen stets nebenbei polymere Verbindungen, die zum Hauptprodukt werden können, wenn die Reaktion nicht in extremer Verdünnung durchgeführt wird. Das gleiche gilt nun auch für unser Diradikal. Da die Assoziation des Radikals mit steigender Konzentration größer wird, andererseits aber das Radikalgleichgewicht auch in konzentrierteren Lösungen noch bestehen bleibt, ist es viel wahrscheinlicher, daß, selbst wenn sich in ganz verdünnten Lösungen Ringsysteme bilden sollten, diese über das Gleichgewicht bei Zunahme der Konzentration durch kettenförmige Aneinanderlagerung in Polymere umgewandelt werden. Diese kettenförmigen Polymerisationsprodukte (z. B. XXXI) sind ebenfalls noch Radikale, jedes derartige Kettenmolekül enthält an den beiden Enden der Kette zwei freie Valenzen. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß sich diese beiden freien Valenzen unter Ringschluß absättigen, doch ist die Wahrscheinlichkeit hierfür schon beim Trimeren gering und wird mit steigender Kettenlänge immer geringer.

Daß die Assoziation des Diradikals nicht unter Dimerisation sondern unter Polymerisation verläuft, dafür bietet auch die feste Substanz einen Anhaltspunkt. Fällt man das Diradikal aus seiner Lösung aus, so entsteht eine Substanz, die im petrolätherfeuchten Zustand kanariengelb ist. Entfernt man das Lösungsmittel im CO_2-Strom bei 50°, so wird die Farbe weniger intensiv und macht zuletzt einem schwachen Gelbgrün Platz. Diese schwache Färbung läßt sich auch durch wiederholtes Umfällen nicht entfernen, sie ist charakteristisch für die Substanz und dürfte davon herrühren, daß in der festen Verbindung die Enden der Kettenmoleküle Radikalcharakter tragen, die Substanz also gewissermaßen eine ganz ver-

[15]) K. Ziegler, H. Eberle und H. Ohlinger, Ann. 504, 96 [1933], dort auch weitere Literaturangaben.

dünnte feste Lösung eines Radikals ist. Entfernt man den Petroläther bei etwa 70°, so ist die so getrocknete Substanz noch etwas intensiver (resedagrün) gefärbt und zeigt in der Aufsicht eine ganz schwache, verwaschene Absorptionsbande, die gegenüber der des Diradikals verbreitert und gegen längere Wellen verschoben ist. Es tritt offenbar während der Trocknung bei höheren Temperaturen bereits eine leichte Crackung ein, die zu kürzeren Ketten und damit zu einer Erhöhung der „Radikalkonzentration" in der festen Substanz führt.

Betrachtet man das 3.3'-Bis-[diphenyl-methyl]-diphenyl, den Schlenk'schen Kolenwasserstoff[16]), so zeigt sich bei diesem m,m'-Diradikal, daß die Dimerisation unter Bildung eines Ringsystems modellmäßig möglich ist, allerdings ergibt sich aus dem Modell ganz deutlich, daß die C_6H_5-Gruppen sich in diesem Ringsystem gegenseitig schon erheblich behindern. Man muß aber auch in diesem Falle annehmen, daß polymere Kettenmoleküle mit der Ringstruktur gleichberechtigt und in der festen Form wahrscheinlich ausschließlich vorhanden sind. Dafür spricht auch wieder, daß es E. Müller und I. Müller-Rodloff[17]) nicht gelang, den Schlenk'schen Kohlenwasserstoff farblos zu erhalten, er war stets schwach gelb gefärbt[18]).

Die Verhältnisse bei der Radikalassoziation sind auf jeden Fall bei den Diradikalen viel verwickelter als bei einfachen Radikalen der Triarylmethylreihe. Während es bei den letzteren möglich ist, den Gehalt an monomerem Radikal in einer Lösung des Dimeren durch eine Molekulargewichtsbestimmung zu ermitteln, gibt diese Methode bei den Diradikalen lediglich einen Durchschnittswert zwischen Monomerem, Dimerem, Trimerem . . . und Polymerem. Ein Rückschluß auf den Gehalt an Monomerem ist hier nicht mehr möglich. Dasselbe gilt für das magnet. Verfahren. Sowohl das Monomere wie das Dimere, Trimere . . . und Polymere besitzen je zwei „Radikalstellen" im Molekül, der gemessene Wert für den Paramagnetismus ergibt lediglich die Zahl der freien Valenzen, aber nicht den Gehalt an monomerem Radikal.

---

[16]) W. Schlenk, B. 48, 718 [1915].

[17]) Ann. 517, 138 [1935].

[18]) Das m,m'-Diradikal von Schlenk sollte in der polymerisierten, festen Form noch einen geringen Paramagnetismus zeigen. Dies scheint auch aus den Messungen Müllers (Ann. 517, 144 [1935] hervorzugehen, allerdings liegen die beobachteten Abweichungen vom theoretischen Wert für den Diamagnetismus an der Grenze der Genauigkeit des magnet. Verfahrens. Wäre dieses genauer, so könnte man auf diese Weise einen Rückschluß auf die durchschnittliche Kettenlänge in der festen Substanz ziehen.

Interessant ist noch die Frage, ob bei den in dieser Abhandlung beschriebenen Diphenylderivaten mit zwei CH_3-Gruppen in o-Stellung zur Diphenylbildung die beiden Molekülhälften im Gegensatz zu den nichtsubstituierten Derivaten optisch unabhängig voneinander sind, wie L. W. Pickett, C. F. Walter und H. France[19]) an vierfach o-substituierten Diphenylderivaten festgestellt haben. Vergleicht man 0,1%ige Lösungen von 4.4'-Bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl, 2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl und Triphenylcarbinol in konzentrierter Schwefelsäure, die stark gefärbt sind, so absorbiert unter denselben Verhältnissen (s. Abbild. 1) das unsubstituierte Glykol vom Gelbgrün, das substituierte Glykol vom Grün und das Triphenylcarbinol vom Blau ab nach kürzeren Wellen. Die Absorption des substituierten Glykols scheint also nicht mit der des Triphenylcarbinols übereinzustimmen, sie liegt zwischen der des letzteren und der des unsubstituierten Glykols. Noch eindeutiger geht das aus dem Vergleich unseres Diradikals mit dem Triphenylmethyl hervor; das erstere besitzt eine Absorptionsbande bei ungefähr 6000 Å, die langwelligste Bande des letzteren liegt bei ungefähr 5200 Å. Diese Rotverschiebung um ungefähr 800 Å liegt bei weitem über der, die bei der Einführung einer Methylgruppe in den aromatischen Kern hervorgerufen wird.

Noch deutlicher zeigen dies die quantitativen Absorptionsspektren. Die Lösungen des 4,4'-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyls („Glykols") des 2.2'-Dimethyl-4.4'-Bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyls („Dimethylglykols") und des Triphenylcarbinols („Carbinols") in konzentrierter Schwefelsäure ergeben Absorptionsspektren mit zwei Maxima, bei ersterem ist noch ein drittes Maximum angedeutet (Abbild. 4). Von den beiden Maxima ist jeweils das langwellige am besten ausgeprägt und für einen Vergleich geeignet. Vergleicht man zunächst die Lage der langwelligen Maxima, so ist das des „Dimethylglykols" gegenüber dem des „Carbinols" um 400 Å, das des „Glykols" um weitere 540 Å gegenüber dem des „Dimethylglykols" gegen Rot verschoben. Wären die beiden „Carbinol"-Hälften im „Dimethylglykol" optisch unabhängig voneinander, so hätte man durch den Eintritt beider CH_3-Gruppen höchstens eine Verschiebung von ca. 50 Å, wie sie dem Uebergang Toluol → m-Xylol entspricht[20]), zu erwarten. Tatsächlich liegt aber das langwellige Maximum des „Dimethylglykols" ungefähr in der Mitte zwischen den Maxima des „Carbinols" und des „Glykols", ein Beweis dafür, daß im „Dimethylglykol" die Carbinolhälften sich gegenseitig optisch beeinflussen. Was die ε-Werte der langwelligen Maxima anbelangt, so herrschen hier im Gegensatz zu

[19]) Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2296 [1936].
[20]) Th. Förster, Z. Elektrochem. 45, 558 [1939].

den von Pickett, Walter und France untersuchten Verbindungen normale Verhältnisse, beide Glykole besitzen größenordnungsmäßig die doppelte Absorption (log. $\varepsilon = 4{,}96$ bzw. 4,83) wie das „Carbinol" (log. $\varepsilon = 4{,}61$). Es ist deshalb sehr fraglich, ob man bei solchen Diphenylderivaten, bei denen sich die Stärke der Absorption additiv aus der der beiden Molekülhälften zusammensetzt, auf eine optische Unabhängigkeit der beiden Molekülhälften schließen kann [21]). Aehnliche Verhältnisse ergeben sich beim Vergleich der Absorptionsspektren des Triphenylmethyls [22]) und unseres Diradikals (Abbild. 2), das Maximum des letzteren ist gegenüber dem langwelligsten Maximum des Triphenylmethyls um 810 Å nach Rot verschoben. Ob die Absorption des Diradikals, wie aus der Abbild. 2 hervorgeht, größenordnungsmäßig doppelt so groß, ist wie die des Triphenylmethyls, ist nicht sicher, da bei ersterem das Radikalgleichgewicht nicht berücksichtigt ist und deshalb das Maximum noch wesentlich höher liegen kann. Auf jeden Fall zeigt aber die starke Rotverschiebung des Maximums, daß auch in diesem Fall die beiden Molekülhälften des Diradikals optisch nicht unabhängig voneinander sind.

Beschreibung der Versuche.

2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenylmethyl]-diphenyl.

2.2'-Dimethyl-4.4'-dicyandiphenyl (XXV).

72,5 g gereinigtes m-Tolidinsulfat [1]) werden in 400 ccm Wasser heiß gelöst, die Lösung wird mit 95 g 65%iger Schwefelsäure versetzt und unter energischem Rühren rasch abgekühlt. Man erhält so eine Suspension von fein verteiltem m-Tolidinsulfat, die sich leicht bei 0—5° mit einer Lösung von 35 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser diazotieren läßt. Man trägt hierauf in eine auf 75° erwärmte Lösung von 125 g kristallisiertem Kupfersulfat in 750 ccm Wasser langsam 140 g 96%iges Kaliumcyanid ein, kühlt die entstandene Lösung auf 35° ab und setzt die Diazoniumsalzlösung in kleinen Mengen zu. Dabei schäumt

[21]) Th. Förster, Z. Elektrochem. 45, 560 [1939].

[22]) L. C. Anderson, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1673 [1935] und K. Ziegler und L. Ewald, Ann. 473, 163 [1929].

[1]) Für die Ueberlassung einer größeren Menge dieser Substanz sind wir der J. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen zu Dank verpflichtet.

die Kupfercyanürlösung auf; der entstandene Schaum muß vor der Zugabe einer neuen Menge Diazoniumsalzlösung durch kurzes Erwärmen auf 55—60° beseitigt werden. Wenn die Diazoniumsalzlösung vollkommen zugesetzt ist, wird das Gemisch noch eine halbe Stunde auf 70° erwärmt, dann abgekühlt und filtriert. Man wäscht das entstandene Produkt mit verd. Schwefelsäure auf der Nutsche aus, trocknet auf Ton und extrahiert mit Alkohol im Soxleth. Der alkoholische Extrakt wird mit viel Wasser versetzt und dann ausgeäthert, die äther. Lösung mit verd. Natronlauge, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und verdampft. Der ölige Rückstand erstarrt beim Reiben zu einem Kristallbrei, der mit wenig Aether verrieben und dann abgesaugt wird. Aus der äther. Mutterlauge wird durch erneutes Abdampfen, Anreiben mit Aether und Absaugen eine weitere Menge von Kristallen isoliert. Dieses Verfahren wird solange fortgesetzt, bis sich aus dem öligen Rückstand der äther. Mutterlauge keine Kristalle mehr abscheiden, Ausb. 11,5 g rohes Dinitril (21% d. Th.) vom Schmelzpunkt 106—108°. Man destilliert einmal im Hochvakuum (Sdp.$_2$176°), kristallisiert dann zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um und erhält so grünlich schimmernde Kristalle vom Schmp. 113°.

4,685 mg Sbst.: 14,160 mg CO_2, 2,309 mg H_2O. — 6,596 mg Sbst.: 0,704 ccm trockn. N (23°,753 mm).

$C_{16}H_{12}N_2$ (232,1) Ber. C 82,71 H 5,21 N 12,07.
Gef. C 82,43 H 5,51 N 12,19.

Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Essigester, Dioxan, Aceton und heißem Alkohol, mäßig in Petroläther und schwer in kaltem Alkohol.

Zusatz von Benzol [2]), das bei der Sandmeyer'schen Reaktion das Reaktionsprodukt aufnimmt, führte zu einem schwarzen Teer, der nicht kristallisierte, auch der Ersatz des Kupfers durch Nickel [3]) ergab kein besseres Resultat.

2.2'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') (XXVI, R=H).

Man kocht 86 g Dinitril eine halbe Stunde am Rückflußkühler mit 250 ccm mäßig verd. Schwefelsäure (3 Vol. konz. Schwefelsäure +

[2]) H. T. Clarke und R. R. Read, Organ. Syntheses, Collect. Vol. I, New York 1932, S. 500.

[3]) Frederick R. Storrie, Journ. chem. Soc. London 1937, 1746; Korczynski, Mrozinski und Villau, Compt. rend. Acad. Sciences 171, 183 [1920].

2 Vol. Wasser), gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet auf Ton. Zur Reinigung wird die Lösung der Säure in verd. Natronlauge mehrere Male mit Tierkohle gekocht. Die aus dieser Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure isolierte Säure schmilzt nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton bei 326°. Ausb. 94 g (94% d. Th.). Da sich die Säure nur sehr schlecht umkristallisieren ließ — eine Probe schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 330—332° —, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, Dioxan und verd. Natronlauge.

Der Diäthylester wird auf die übliche Art und Weise durch Sättigen einer Suspension der Säure in absolutem Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff und Erwärmen auf dem Wasserbad dargestellt. Aus 94 g Säure werden 90 g (79% d. Th.) roher, öliger Ester erhalten, der beim Reiben erstarrt und dann bei 60° schmilzt. Man destilliert das Rohprodukt im Hochvakuum ($Sdp._2$ 220°), kristallisiert dann zweimal aus Alkohol um und erhält so farblose Kristalle vom Schmp. 70°.

44,81 mg Sbst.: 120,84 mg CO_2, 26,85 mg H_2O. —

$C_{20}H_{22}O_4$ (362,2) Ber. C 73,58 H 6,80.

Gef. C 73,55 H 6,70.

Die Substanz ist in Essigester, Ligroin, Aether und heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich.

2.2'-Dimethyl-4.4'-bis[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl (XXVII, R=H).

Eine Lösung von 13,2 g (1 Mol.) Diäthylester in 60 ccm absol. Aether wird tropfenweise zu einer mit Eis gekühlten Grignard-Lösung aus 50,4 g Brombenzol (8 Mol.) und 8,8 g Magnesiumspänen in 200 ccm absol. Aether gegeben. Das Gemisch wird zur vollkommenen Umsetzung noch 4 Stunden zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt, mit Eis und Salzsäure (1 : 1) versetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung hinterläßt nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ein schwach gelbes Oel, das glasig erstarrt und nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Ausb. 21 g (96% d. Th.) rohes Glykol. Das Rohprodukt wird entweder sofort in das Dichlorid übergeführt und als solches gereinigt oder in den Diäthyläther verwandelt, der sich durch Kristallisation reinigen läßt. Der zweite Weg ist der empfehlenswertere, obwohl in beiden Fällen die Reinigung mit erheblichen Verlusten an Material verbunden ist.

Löst man den weiter unten beschriebenen Glykol-diäthyläther in wenig Eisessig, so wird er sofort verseift, es fällt ein weißes Kristallpulver aus, das eine Glykol-Eisessigverbindung darstellt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt werden kann. Die Verbindung schmilzt bei raschem Erhitzen bei 121°, wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei 173°. Sie ist leicht löslich in Aether, Benzol, heißem Xylol und heißem Eisessig, schwer in kaltem Xylol und kaltem Eisessig.

0,6406 g Sbst. wurden bei 100° und 12 mm 3 Std. getrocknet, Gewichtsverlust 0,0595 g.

$C_{40}H_{34}O_2$, $C_2H_4O_2$ (606,3) Ber. Essigsäure 9,90.
Gef. Essigsäure 9,29.

38.10 mg getrocknete Sbst. 122,70 mg CO_2, 21,57 mg H_2O.
$C_{40}H_{34}O_2$ (546,3) Ber. C 87,87 H 6,27.
Gef. C 87,83 H 6,33.

Das getrocknete Glykol bildet ein farbloses Kristallpulver vom Schmp. 174°.

Diäthyläther. Das aus 39,6 g Diäthylester erhaltene rohe Glykol wird in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und die Lösung heiß mit 100 ccm 6%iger alkohl. Salzsäure versetzt. Es fällt ein Oel aus, das in der Kälte zu einem Kristallkuchen erstarrt. Das Rohprodukt wird abgesaugt, zerrieben und getrocknet, es schmilzt bei 171° trübe, 175° klar; Ausb. 60 g (82% d. Th., bezogen auf Diäthylester). Die weitere Reinigung durch mehrfache Kristallisation aus trockenem Essigester ist ziemlich verlustreich, da der Aether gegen Feuchtigkeit in Lösung sehr empfindlich ist und langsam verseift wird. Der reine Diäthyläther schmilzt bei 199—200° und ist in Benzol, heißem Aceton und heißem Essigester leicht, in kaltem Aceton und kaltem Essigester schwer löslich, in Aether unlöslich.

4,786 mg Sbst.: 15,390 mg CO_2, 2,970 mg H_2O.
$C_{44}H_{42}O_2$ (602,3). Ber. C 87,66 H 7,03.
Gef. C 87,70 H 6,94.

Erwärmt man eine Essigesterlösung des Diäthyläthers mit einigen Tropfen verd. Salzsäure, so fallen beim Erkalten Kristalle aus, die abfiltriert und mit Essigester gewaschen werden. Die Substanz schmilzt bei 136°, wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei 172°, sie stellt eine Essigesterverbindung des Glykols dar.

0,1066 g wurden bei 100° und 12 mm 3 Std. getrocknet, Gewichtsverlust 0,0073 g.

2 $C_{40}H_{34}O_2$, $C_4H_8O_2$ (1180,6) Ber. Essigester 7,46.
Gef. Essigester 6,85.

2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenyl-chlormethyl]-diphenyl (XXVIII).

In eine 50—60° warme Lösung von 4,7 g Diäthyläther in 30—40 ccm Eisessig wird trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung färbt sich dabei gelbstichig rot, trübt sich und scheidet ein Oel ab, das beim Erkalten zu einem Kristallkuchen erstarrt. Man filtriert die Substanz ab, zerreibt sie, trägt sie wieder in die Mutterlauge ein, kocht auf und sättigt erneut mit Chlorwasserstoff. Die so behandelte Substanz wird abfiltriert, mit Eisessig-Chlorwasserstoff gewaschen und über Kaliumhydroxyd getrocknet. Ausb. 4,4 g (97% d. Th.) vom Schmp. 207° trübe, 210° klar. Zur Analyse wird das Dichlorid noch zweimal aus seiner Benzollösung mit Eisessig-Chlorwasserstoff umgefällt, der Schmelzpunkt wird dadurch nicht mehr verändert.

0,4435, 0,4110 g Sbst.: 14,65, 13,56 ccm n/10-$AgNO_3$ [4]).

$C_{40}H_{32}Cl_2$ (583,2) Ber. Cl. 12,16 Gef. Cl. 11,71, 11,70.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Eisessig, mäßig in Petroläther, schwer in Aether und kaltem Eisessig.

Man löst das aus 13,2 g Ester erhaltene rohe Glykol in heißem Eisessig und sättigt die heiße Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff. Das Chlorid fällt beim Erkalten als zähes Produkt aus, es wird abfiltriert, in einer Reibschale zerkleinert und wieder in die Mutterlauge eingetragen, die aufgekocht und erneut mit Chlorwasserstoff gesättigt wird. Man wiederholt diese Behandlung noch mehrmals, filtriert schließlich das Chlorid ab, wäscht es mit Eisessig-Chlorwasserstoff und trocknet über Aetzkali. Ausbeute 20 g vom Schmp. 185° trübe, 190° klar (85% d. Th. bezogen auf Ester). Man löst das Rohprodukt in wenig Benzol, filtriert heiß und versetzt mit Eisessig-Chlorwasserstoff. Neben einem Oel, das bei längerem Stehen erstarrt, fallen flockige Kristalle aus, die bei 190° trübe, bei 195° klar schmelzen. Man löst das Ganze noch einmal in Benzol, versetzt mit Eisessig-Chlorwasserstoff, filtriert sofort von dem abgeschiedenen Oel ab und läßt erkalten. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chlorid als flockiger Niederschlag ab, Schmp. 200° trübe, 203° klar (Ausbeute 12 g), nach erneutem Umfällen besitzt das Chlorid einen Schmp. von 205° trübe, 208° klar. Das Oel erstarrt nach dem Erkalten, die so erhaltene Substanz schmilzt bei 165°, aus ihr läßt sich durch Umfällen in Benzollösung mit Eisessig-Chlorwasserstoff kein Chlorid mehr isolieren.

[4]) Nach F. Straus und W. Hüssy, B. 42, 2167 [1909].

2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenylmethyl]-diphenyl (XXIX).

Man bringt in eine Schlenk'sche Röhre 30 g trockenes Quecksilber, verdrängt die Luft durch luftfreies Kohlendioxyd [5]), füllt eine heiße Lösung von 2 g Dichlorid in 50 ccm trockenem Benzol ein, schmilzt zu, schüttelt die Röhre 2—3 Tage auf der Maschine und öffnet sie dann unter Kohlendioxyd. Der Röhreninhalt wird im Kohlendioxydstrom durch zwei hintereinander geschaltete Jenaer Glasfilternutschen (3 G 3 und 3 G 4) in eine zweite Schlenk'sche Röhre filtriert und die blanke, rotbraune Lösung unter ständigem Umschütteln mit der 3—4-fachen Menge trockenem Petroläther (75—95°) [6]) gefällt. Man schmilzt dann die Röhre ab, schüttelt 2—3 Stunden, öffnet wieder unter Kohlendioxyd, filtriert den grüngelben feinflockigen Niederschlag ab, wäscht mit einem trockenen Benzol-Ligroingemisch (1 : 3) und anschließend mit Petroläther (40—60°), trocknet im Kohlendioxydstrom 1—2 Stunden bei 50°, löst die getrocknete Substanz in wenig Benzol und fällt wieder mit Petroläther. Man wiederholt das Umfällen nach jeweiliger Trocknung des Niederschlags [7]) noch zweimal und erhält dann eine Substanz, die in petrolätherfeuchtem Zustand kanariengelb, nach dem Trocknen bei 50° im Kohlendioxydstrom schwach gelbgrün gefärbt ist. Sie schmilzt bei 176—178° zu zähen, rotbraunen Tröpfchen, die aber erst über 200° zu fließen beginnen. Zur Analyse wird die trockene Verbindung mit einer spinnenartigen Vorrichtung unter Kohlendioxyd in Glasröhren von 7—8 mm Durchmesser abgefüllt und diese auf eine Länge von ungefähr 6 cm abgeschmolzen. Der Wägefehler, der durch die Füllung mit Kohlendioxyd entsteht, wurde durch Blindversuche mit leeren Ampullen ermittelt, er beträgt bei den angegebenen Dimensionen der Ampullen 0,1 mg mit einer Genauigkeit von ± 0,1 mg. Diese Korrektur ist jeweils von dem Gewicht der abgeschmolzenen Ampulle in Abzug zu bringen [8]).

0,1336 g Sbst.: 0,4574 g CO_2, 0,0755 g H_2O.

$C_{40}H_{32}$ (512,3) Ber. C 93,71 H 6,29.
Gef. C 93,37 H 6,32.

---

[5]) Aus Marmor und Salzsäure entwickeltes Kohlendioxyd wird zunächst mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und mit konz. Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet, dann über Kupfer, das zur beginnenden Rotglut erhitzt ist, geleitet und zum Schluß mit Kieselgel getrocknet.

[6]) Die Lösungsmittel (Benzol und Petroläther) wurden jeweils kurz vor ihrer Verwendung mit Kohlendioxyd gesättigt.

[7]) In petrolätherfeuchtem Zustand wird die Substanz vom Benzol nur schwer gelöst.

[8]) Die geringe Korrektur rührt daher, daß das Kohlendioxyd durch das Abschmelzen sich erwärmt und nach dem Abkühlen in der Ampulle unter vermindertem Druck steht.

Peroxyd. In eine etwa 4%ige Lösung des Diradikals wird ein trockener Luftstrom solange eingeleitet, bis die hellgelbe Lösung sich nicht wieder dunkler färbt. Man scheidet aus dieser Lösung das Peroxyd durch Zusatz von Petroläther ab und fällt es mehrmals aus Benzol mit Petroläther um. Die so erhaltene schwach gelbgefärbte, amorphe Substanz ist wie das Radikal stark reibungselektrisch, sie erweicht bei 152—153° und zersetzt sich dann bei weiterem Erwärmen.

5,458 mg Sbst.: 17,460 mg CO_2, 3,000 mg H_2O.

$C_{40}H_{32}O_2$ (544,3) Ber. C 88,19 H 5,93.
Gef. C 87,24 H 6,15.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, unlöslich in Petroläther und Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst das Peroxyd mit gelbstichig roter Farbe.

4.4'-Bis-[diphenylmethyl]-diphenyl.

4.4'-Dibenzoyl-diphenyl.

Das Diketon wurde nach W. Schlenk und M. Brauns[9]) aus Benzoylchlorid und Diphenyl mit $AlCl_3$ dargestellt. Das Rohprodukt wurde mit Alkohol ausgekocht, jedoch heiß filtriert und das zurückbleibende Diketon nicht aus Nitrobenzol, sondern aus Dioxan umkristallisiert.

4.4'-Bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl.

Das Glykol wurde ebenfalls nach W. Schlenk und M. Brauns[10]) aus dem 4.4'-Dibenzoyl-diphenyl mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid dargestellt, aus 16 g Diketon konnten 22,0 g Glykol (84% d. Th.) erhalten werden. Die reine Substanz schmilzt bei 188°.

4.4'-Bis-[diphenyl-chlormethyl]-diphenyl.

Die Darstellung des Chlorids erfolgte nach der Vorschrift von W. Schlenk und M. Brauns[10]). Die Verbindung wurde durch Umfällen in Benzollösung mit Eisessig-Chlorwasserstoff gereinigt.

0,6728 g Sbst.: 23,8 ccm n/10 $AgNO_3$[11]).

$C_{38}H_{28}Cl_2$ (555,1) Ber. Cl. 12,78 Gef. Cl. 12,54.

[9]) B. **48**, 716 [1915].
[10]) B. **48**, 716 [1915].
[11]) F. Straus und W. Hüssy, B. **42**, 2167 [1909].

4.4'-Bis-[diphenylmethyl]-diphenyl.[10] [12])

Der Kohlenwasserstoff wurde durch Schütteln einer Benzollösung des 4.4'-Bis-[diphenyl-chlormethyl]-diphenyls (2 g in 50 ccm Benzol) mit trockenem Quecksilber in CO_2-Atmosphäre dargestellt. Die feste Substanz scheidet sich nach dem Versetzen der Benzollösung mit Ligroin ab, es empfiehlt sich jedoch, nicht mehr als das gleiche Volumen Ligroin der Benzollösung zuzusetzen, da sonst keine reine Substanz erhalten wird. Die feste Verbindung wird wie das 2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenylmethyl]-diphenyl isoliert, im CO_2-Strom bei 50° getrocknet und unter CO_2 in Ampullen abgefüllt.

0,2544 g Sbst.: 0,8790 g CO_2, 0,1373 g H_2O.

$C_{38}H_{28}$ (484,2) Ber. C 94,17 H 5,83.
Gef. C 94,23 H 6,04.

Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt. Erhitzt man sie im geschlossenen Röhrchen, so färbt sie sich von 250° an braun, bei weiterem Erhitzen verblaßt die Farbe langsam, gleichzeitig sammelt sich im kalten Teil des Schmelzpunktsröhrchens eine farblose Flüssigkeit an.

Umsetzung mit Phenyljodidchlorid. Eine Benzollösung des Kohlenwasserstoffs (aus 1 g Chlorid) wird in CO_2-Atmosphäre unter Kühlung mit Eis tropfenweise mit einer gesättigten Lösung von frisch bereitetem Phenyljodidchlorid in Benzol bis zur vollkommenen Entfärbung versetzt, dann auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Eisessig-Chlorwasserstoff versetzt. Es fällt ein flockiger Niederschlag aus (0,4 g vom Schmp. 205° trübe, 210° klar), der abfiltriert, in Benzol gelöst und wieder mit Eisessig-Chlorwasserstoff gefällt wird. Das so erhaltene Chlorid schmilzt bei 215° trübe, 218° klar; Mischprobe mit reinem Chlorid (Schmp. 219° trübe, 223° klar) Schmp. 218° trübe, 221° klar.

Peroxyd. Schüttelt man die blauviolette Lösung des Kohlenwasserstoffs mit Luft, so entfärbt sie sich rasch, es scheidet sich eine hellgelbe Substanz ab, die im Benzol fast unlöslich ist und bei 171° schmilzt.

Aber auch die feste Substanz ist sauerstoffempfindlich. Läßt man die grünglänzenden Kristalle längere Zeit an der Luft liegen, so färben sie sich langsam orangerot. Das so erhaltene Oxydationsprodukt schmilzt bei 127° unter Aufschäumen und ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Dioxan, schwer in Petroläther; es ist amorph und läßt sich nicht umkristallisieren. Eine Mischprobe mit dem in Lösung entstandenen Oxydationsprodukt vom Schmp. 171° schmilzt bei 161°.

[12]) A. E. Tschitschibabin, B. 40, 1810 [1907].

4,860 mg, 5,379 mg Sbst.: 14,690 mg, 16,680 mg CO_2; 2,360 mg, 2,630 mg H_2O.

$C_{38}H_{28}O_3$ (532,2) Ber. C 85,68 H 5,30 Gef. C 85,26 C 85,21.

$C_{38}H_{30}O_3$ (534,2) Ber. C 85,36 H 5,66 Gef. H 5,62 H 5,51.

Die Substanz erleidet bei Zimmertemperatur im Hochvakuum keinen Gewichtsverlust, bei 100° und 12 mm wird sie nur schlecht gewichtskonstant, der Gewichtsverlust ist größer als die Gewichtszunahme des Kohlenwasserstoffs beim Liegen an der Luft, die Analysenzahlen sind nach dem Trocknen bei 100° kaum verändert. Es scheint demnach eine Zersetzung eingetreten zu sein.

Das Peroxyd zeigt mit konz. Schwefelsäure dieselbe Halochromie wie das Glykol, eine Lösung in Benzol ergibt beim Schütteln mit angesäuerter Kaliumjodidlösung eine starke Jodabscheidung.

Absorptionspektra.

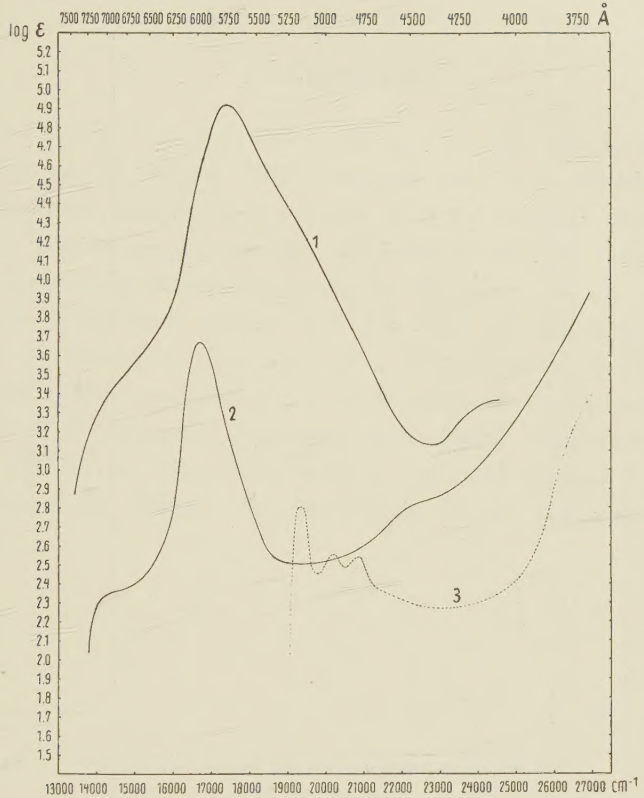
Die Aufnahmen wurden nach der Methode von H. v. Halban, G. Kortüm und B. Szigeti[13]) mit zentralem Sektor und einer 6 Volt-Osram-Kleinkinolampe, die mit konstanter Spannung brannte, gemacht. Als Spektrograph diente ein Zeiß'scher Quarzspektrograph für Chemiker mit Gitter; die Temperatur der Lösungen betrug 20° ± 1°.

Glykole. Für die Aufnahmen wurde ein bestimmter Sektor verwendet und die Schichtdicke mit Hilfe eines Balyrohrs variiert. Als Aufnahmematerial dienten Agfa-Isopan-ISS-Platten. Die angewandten Konzentrationen waren: Triphenylcarbinol $1{,}0 \cdot 10^{-3}$, $1{,}0 \cdot 10^{-4}$, $1{,}0 \cdot 10^{-5}$, $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ g Mol/l; 2.2'-Dimethyl-4,4'-bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl $4{,}77 \cdot 10^{-4}$, $4{,}77 \cdot 10^{-5}$, $4{,}77 \cdot 10^{-6}$ g Mol/l; 4.4'-Bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl $5{,}03 \cdot 10^{-4}$, $5{,}03 \cdot 10^{-5}$, $5{,}03 \cdot 10^{-6}$ g Mol/l.

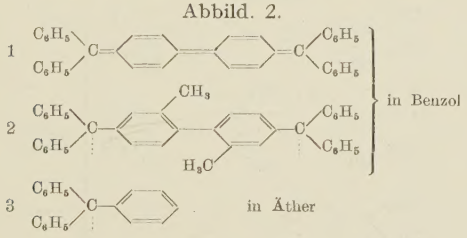
Kohlenwasserstoffe. Die sauerstoffempfindlichen Kohlenwasserstoffe wurden unter CO_2 in Ampullen abgefüllt und in dieser Form zur Wägung gebracht. Die Ampullen wurden dann in CO_2-Atmosphäre aufgesprengt, die Substanz in einer Schlenk'schen Röhre in Benzol gelöst und die Schlenk'sche Röhre, an deren seitlichem Rohr 3 Küvetten (250, 50 und 10 mm Schichtdicke) angeschmolzen waren, abgeschmolzen. Da die Schichtdicken nicht verändert

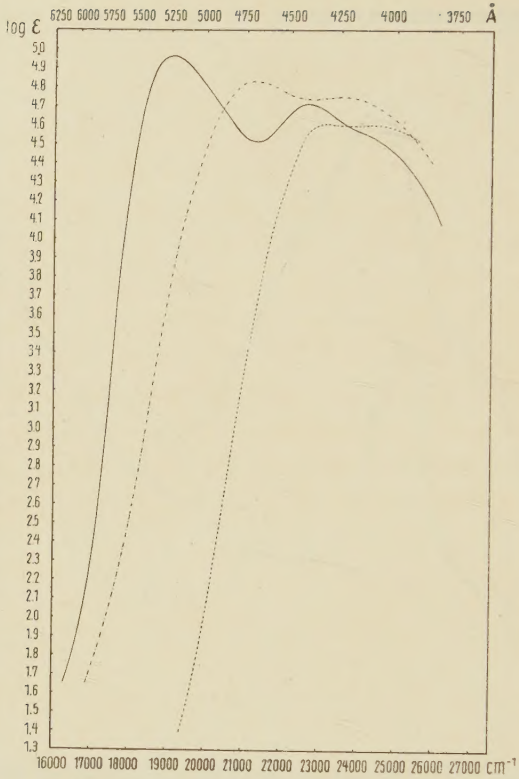
[13]) Z. Elektrochem. 42, 628 [1936].

werden konnten, wurden bei den Aufnahmen die Sektoren variiert. Als Aufnahmematerial kamen Agfa-Spektral-Total-hart-Platten zur Anwendung. Die Konzentration der angewandten Lösungen betrug:
4.4'-Bis-[diphenylmethyl]-diphenyl $5{,}61 \cdot 10^{-5}$, $8{,}50 \cdot 10^{-7}$ g Mol/1, 2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-[diphenylmethyl]-diphenyl $2.63 \cdot 10^{-5}$ g Mol/1. Die log. ε-Werte können bei diesen Kohlenwasserstoffen etwas zu klein sein, da die angewandten Konzentrationen außerordentlich niedrig waren und deshalb schon durch die minimalsten Sauerstoffmengen ein gewisser Substanzverlust eintreten konnte.

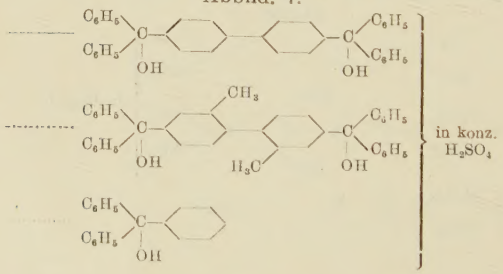

log ε
7500 7250 7000 6750 6500 6250 6000 5750 5500 5250 5000 4750 4500 4250 4000 3750 Å
5.2 5.1 5.0 4.9 4.8 4.7 4.6 4.5 4.4 4.3 4.2 4.1 4.0 3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 3.0 2.9 2.8 2.7 2.6 2.5 2.4 2.3 2.2 2.1 2.0 1.9 1.8 1.7 1.6 1.5
1
2
3
13000 14000 15000 16000 17000 18000 19000 20000 21000 22000 23000 24000 25000 26000 27000 cm⁻¹

Abbild. 2.


1
2
3
in Benzol
in Äther


log ε
6250 6000 5750 5500 5250 5000 4750 4500 4250 4000 3750 Å
5.0
4.9
4.8
4.7
4.6
4.5
4.4
4.3
4.2
4.1
4.0
3.9
3.8
3.7
3.6
3.5
3.4
3.3
3.2
3.1
3.0
2.9
2.8
2.7
2.6
2.5
2.4
2.3
2.2
2.1
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
16000 17000 18000 19000 20000 21000 22000 23000 24000 25000 26000 27000 cm⁻¹

Abbild. 4.


C6H5
C6H5
C
OH
CH3
H3C
in konz.
H2SO4

Lebenslauf.

Ich, Werner Ozegowski, bin am 14. Mai 1914 in Magdeburg als Sohn des Kaufmanns Willi Ozegowski und seiner Ehefrau Bertha, geb. Nesemann, geboren. Vom Frühjahr 1920 bis Frühjahr 1923 besuchte ich eine Magdeburger Privatschule, vom Frühjahr 1923 bis Frühjahr 1933 die Wilhelm-Raabe-Schule (Realgymn.) in Magdeburg, an der ich Ostern 1933 die Reifeprüfung ablegte. Vom S.S. 1933 bis S.S. 1935 studierte ich an der Universität Halle, vom W.S. 1935/36 ab an der Universität Tübingen Chemie, wo ich im S.S. 1936 das erste Verbandsexamen, im W.S. 1937/38 das zweite Verbandsexamen ablegte. Vom Dezember des W.S. 1937/38 bis März 1940 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. Walter Theilacker an meiner Dissertation.